

(2)

特開2001-39733

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬であって、該無鉛釉薬は、16～49%（重

10%のZnOとを含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項2】 請求項1において、上記無鉛釉薬は、さらに、CaO、BaO、及びMgOのグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項3】 請求項1または2において、上記無鉛釉薬は、BinOn、TrOn、TiOn、CoO、及びFeOのグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、Li₂O、Na₂O、及びK₂Oのグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、2～30%のBaOを含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、1～10%のZrO₂を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、1～25%のBi₂O₃を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、SiO₂:35～49%、B₂O₃:20～35%、Al₂O₃:2～10%、ZnO:0～10%、BaO:2～20%、CaO:1～10%、Bi₂O₃:1～15%、Li₂O、Na₂OまたはK₂Oのいずれか1種以上:0～10%の成分を含むことを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁碼子表面に塗布し焼付けてなることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁碼子の表面に塗布し、900℃以下の温度で焼付けすることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁碼子の表面に塗布し、絶縁碼子の穴部内に部品を挿入し、これらを加熱して上記無鉛釉薬の焼付けと上記部品の封着とを同時に行うことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項12】 請求項11において、上記絶縁碼子の加熱温度は900℃以下であることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法に関する。

【背景技術】近年、自動車エンジンに用いられる絶縁碼子としては、スパークプラグの絶縁碼子がある。この釉薬は、絶縁碼子にコーティングし、絶縁碼子の穴部内へは部品の封着と同時に焼付けられている。この絶縁碼子の穴部内への部品の封着条件については、ステムの酸化防止のため、900℃以下に抑えることが必要である。

【0003】近年、環境対策のため、鉛を含まない無鉛釉薬が用いられている。しかし、無鉛釉薬の焼付けを900℃以下の低温で行うことが困難である。したがって、絶縁碼子の穴部内への部品の封着と同時に焼付けができなくなる。

【0004】

【解決しようとする課題】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、低温での焼付けが可能な無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬であって、該無鉛釉薬は、16～49%のSiO₂と、15～35%のB₂O₃と、0～10%のAl₂O₃と、0～10%のZnOとを含有していることを特徴とする無鉛釉薬である。

【0006】本発明の無鉛釉薬は、上記組成からなるため、900℃以下の低温でも絶縁碼子に焼付けることができる。また、無鉛釉薬は、鉛を含まないため、環境保護に適している。また、本発明の無鉛釉薬は900℃以下の低温に焼付けることができるため、セラミック材料がスパークプラグの絶縁碼子である場合に、絶縁碼子の穴部内に挿着されるステムの酸化を防止できる。このため、コーティングした釉薬の焼付けと絶縁碼子の穴部内への部品の封着とを同時に行うことができる。

【0007】次に本発明の無鉛釉薬の組成について説明する。SiO₂及びB₂O₃は、主としてホウケイ酸ガラスの成分である。SiO₂とB₂O₃とは、SiO₂が多い程、釉薬の融点が高くなる傾向にあり、SiO₂/(SiO₂+B₂O₃)は50～70%であることが好ましい。50%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下しガラス成分が水に溶出し変質するおそれがあり、70%を超える場合には融点が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。

【0008】SiO₂の含有量は、16～49%である。16%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。49%を超える場合には、釉薬の融点が高くなり、釉面の平滑性が低下するおそれがある。

【0009】B₂O₃の含有量は、15～35%であ

の平滑性が低下するおそれがある。また、 ZrO_2 は釉薬の線膨張係数の増大を抑制する効果がある。また、 ZrO_2 は、釉薬の耐水性を向上させる効果を生ずる。また、 Al_2O_3 の含有量は、0～10%である。10%を超える場合には、焼付け時の粘性が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。また、 Al_2O_3 の含有量は、2～10%であることが好ましい。2%未満の場合には、ガラスの耐水性を向上

【0010】 Al_2O_3 は、微量添加によって釉薬の耐水性を向上させる効果を生ずる。ガラス成分が水に溶出し変質することを防止する。 Al_2O_3 の含有量は、0～10%である。10%を超える場合には、焼付け時の粘性が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。また、 Al_2O_3 の含有量は、2～10%であることが好ましい。2%未満の場合には、ガラスの耐水性を向上

【0011】 ZnO は焼付け時の粘性を上昇させずにガラスを安定化させる。また、 ZnO は釉薬の線膨張係数の増大を抑制する効果がある。 ZnO の含有量は、0～10%である。10%を超える場合には、釉面の透明性が向上する。

【0012】請求項7の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 BaO 、 CaO 、 MgO は、焼付け時の粘性を上昇させずにガラスを安定化させるからである。

【0013】請求項3の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、 FeO 、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上、0～10%の成分を含むことが好ましい。

【0014】 Bi_2O_3 は、釉薬の融点を低くするが、多量に加入すると釉面の滑らかさがなくなってしまう。また、 ZrO_2 は、ガラスを安定化させ、線膨張係数を低下させる効果があり、釉薬を施すことによりセラミック強度を上昇させる。その一方、 ZrO_2 を多量に添加すると白濁化する。 TiO_2 、 CeO 、及び FeO は耐候性を向上させセラミック材料の変色を防止する効果があるが、多量に添加すると釉薬が着色する。

【0015】請求項4の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することが好ましい。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は、アルカリ金属酸化物であり、釉薬の融点を下げる成分である。これらを成分とすることにより、釉面の平滑性が向上する。

【0016】請求項5の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、2～30%の BaO を含有していることが好ましい。 BaO は焼付け時の粘性上昇を抑制する効果が強く、2%以上の添加により釉面が滑らかになる。2%未満の場合には釉薬の粘性が上昇するおそれがある。また、30%を超える場合には、線膨張係数が増大する

【0017】請求項6の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1～10%の ZrO_2 を含有していることが好ましい。 ZrO_2 は、釉薬の線膨張係数を低下させる効果があり、釉薬を施すことによりセラミック強度を上昇させる。その一方、 ZrO_2 を多量に添加すると白濁化する。 TiO_2 、 CeO 、及び FeO は耐候性を向上させセラミック材料の変色を防止する効果があるが、多量に添加すると釉薬が着色する。

【0018】請求項7の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1～10%の ZrO_2 を含有していることが好ましい。 ZrO_2 は、釉薬の線膨張係数を低下させる効果がある。そのため、 ZrO_2 を含む釉薬をセラミック材料に施すことによりセラミック強度を上昇させることができる。一方、 ZrO_2 の含有量が1%未満の場合には、釉薬の線膨張係数が高くなるおそれがあり、10%を超える場合には釉薬が白濁化するおそれがある。

【0019】請求項8の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1～25%の Bi_2O_3 を含有していることが好ましい。 Bi_2O_3 は、釉薬の融点を低下させる効果がある。 Bi_2O_3 の含有量が1%未満の場合には、釉薬の融点が高くなるおそれがある。25%を超え10%未満の場合には、釉薬の融点が低下するおそれがある。

【0020】請求項9の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、 FeO 、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上、0～10%の成分を含むことが好ましい。

【0021】請求項10の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、 FeO 、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上、0～10%の成分を含むことが好ましい。

【0022】請求項11の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、 FeO 、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上、0～10%の成分を含むことが好ましい。

【0023】請求項12の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、 FeO 、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上、0～10%の成分を含むことが好ましい。

【0024】次に、請求項9の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁母子表面に塗布し焼付けてなることを特徴と

特開2001-39733

6


ークプラグについて、図1を用いて説明する。表1に示すように、無鉛釉薬の原料と所定の割合で配合し、1400℃で焼成させ、冷却し、 Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスを溶かした溶液に浸漬して、厚さ約10μm程度の被膜を形成させる。この被膜は、後述のように機械的に除去し、再度焼成し、輪破が容易になる重量率に対して、約90%のガラス成分を含むものとし、所定組成の有機バインダーを加えてペースト状とした。なお、有機バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。この釉薬スラリーを、成形焼成後のアルミナ製絶縁碍子表面にスプレーまたはローラーにて塗布した。

【0032】次いで、図1に示すごとく、絶縁碍子1の穴部10に中心電極2を挿入し、封着ガラス3及びレジスタ4を順次に溶着し、最後に、糊塗料5を穴部10の開口部に塗布して、これを850℃にて設定した電気炉に入れ、釉薬の焼付け及び中心電極、ステム及びレジスタの焼き固めを行う。この後、焼付板を取出し、冷却させ、接地電極6を取り付けたパワソングリッドの中に押着し、真空雰囲気下で、加熱処理を行い、完成品を得た。

[illegible]

【0034】同表より、試料4~10（本発明品）の原料からなる軸葉は、線膨張係数が63.8~74.7×10⁻⁷/℃であり、絶縁抵抗は100~1200MΩ（500℃）であり、ステム5とハウジング6との絶縁

了していた。また、粘薬を施すことにより碼子単体より強度が向上していた。さらに、点火コイルから高電圧を導くプラグギャップ（図示略）の蘸着性も良好であった。一方、試料C1~C3、C11、C12（比較品）は路面が粗面であり、試料C1、C2は絶縁抵抗値が小さかった。C1、C2、C12は、碼子曲げ強度が低かった。

【0035】
【】

小児明の実地形態に係る無差別型及シコイを用いたハバ

(5)

特開2001-39733

7

8

試料 No.	組成(重量%)										線膨張係数 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	絶縁抵抗 MQ (500 $^{\circ}\text{C}$)	釉面状況	釉子 曲げ強度
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃			
C1	53.5	17.0	1.0	2.2	1.9	-	10.9	-	13.5	-	-	70	x	x
C2	49.4	18.5	0.6	4.5	5.5	3.5	7.5	-	10.5	-	-	80	x	x
C3	49.4	18.5	0.6	2.2	1.2	2.5	7.5	16	10.5	-	-	800	x	o
4	43.0	21.5	-	4.7	1.2	1.6	6.7	11.0	3.3	-	-	300	o	o
5	43.0	21.5	-	2.7	1.2	3.6	6.7	11.0	3.3	-	-	1200	o	o
6	43.0	23.5	-	5.2	1.6	2.1	4.7	17.0	2.9	-	-	160	o	o
7	41.0	25.5	-	5.0	2.0	2.0	5.8	11.8	3.4	-	-	450	o	o
8	38.0	27.5	-	5.2	1.6	2.1	4.7	17.0	2.9	-	-	100	o	o
9	38.0	28.0	2.0	2.0	2.5	4.0	-	15	2.0	6.0	9.0	320	o	o
10	38.0	28.0	1.0	2.0	2.5	4.0	-	15	2.0	3.0	13.0	630	o	o
C11	38.0	28.0	2.0	2.0	3.0	4.0	-	17	2.0	11.0	3.0	520	x	o
C12	38.5	24.0	2.0	2.0	-	5.3	1.3	17	1.4	-	25.0	600	x	x

(表1)

【0036】以上より、無鉛釉薬は、16~49%のSiO₂と15~35%のB₂O₃と、0~10%のAl₂O₃と、0~10%のZnOとを含有していることにより、0.001mm以下の低粘度の釉液が引け、絶縁抵抗も高い釉薬層を形成できることがわかる。また、上記無鉛釉薬が、SiO₂:35~49%、B₂O₃:20~35%、Al₂O₃:2~10%、ZnO:0~10%、BaO:2~25%、ZrO₂:1~10%、Bi₂O₃:1~15%、Li₂O、Na₂OまたはK₂Oのいずれか1種以上:0~10%の成分を含むことにより、さらに良好な測定結果が得られることがわかる。なお、本発明は、上記実施形態に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1のスパークプラグの断面図。

【符号の説明】

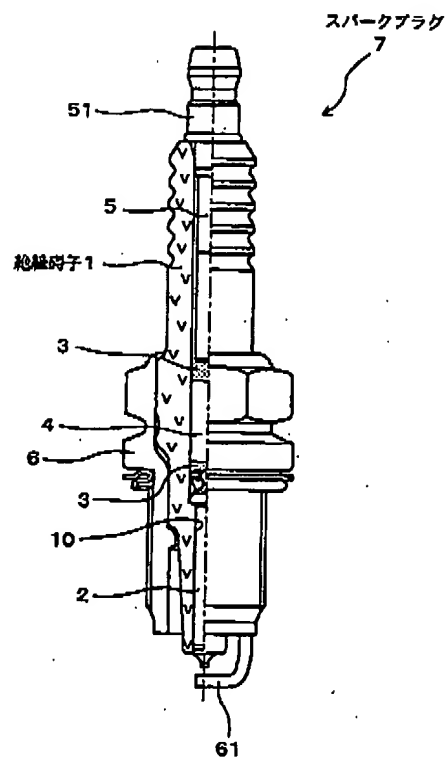
- 1... 絶縁磚,
- 10... 穴部,
- 2... 中心電極,
- 3... 封着ガラス,
- 4... レジスタ,
- 5... ステム,
- 6...ハウジング,
- 7... スパークプラグ,

(6)

特開2001-39733

【図1】

(図1)



フロントページの続き

(51) Int Cl⁷

■ ■ ■ ■	■ ■ ■
1101T	12/22
	21/22

特許庁

■ ■ ■

FI

1101T	10/22
	21/22

P 70 1 (2001)